

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

強相関電子系における A サイト秩序型
遷移金属酸化物の高温量子現象

High-Temperature Quantum Phenomena of
A-site Ordered Transition-Metal Oxides in
Strongly-Correlated Electron System

申 請 者

小林 航

Kobayashi Wataru

物理学及応用物理学専攻
強相関電子物性研究

2005 年 7 月

1986年に銅酸化物における高温超伝導が発見されて以来、強相関電子系の研究が急速になされるようになった。最近では、マンガン酸化物の研究が精力的に行われ、強相関電子系物理の分野を大きく発展させる原動力となっている。上記の現象や、金属絶縁体転移、近藤効果は典型的な強相関電子系における低温物理の研究テーマである。これらは量子現象であり、温度が高くなるとその量子状態が熱揺らぎによって壊される。そのためこれまで強相関電子系の研究は主に低温でなされ、系統的な高温物性の研究は現在まであまりなされていない。

これら強相関電子系の基礎物性が明らかになるにつれて、その特異な物性を応用しようとする研究が盛んに行われるようになった。特にその特異な物性が室温以上で生じれば、その材料を我々の日常生活の中で実用化できる可能性がある。強相関電子系層状Co酸化物における高温の高い熱電特性はその一例であると言える。この高温における高い熱電特性はスピンと軌道の自由度が伝導電子と結合した結果であり、高温で量子効果が見えている例と言える。したがって、この物質は高温における量子効果を利用して、室温以上で熱電変換という応用ができる物質だと考えられる。また最近、室温強磁性体の研究が盛んに行われている。もちろん、FeやCo金属のように室温よりはるか高温である1044 Kや1390 Kで強磁性体になる材料も存在するが、強相関電子系では、電荷・軌道・スピンの自由度が複雑に絡み合っているために、電場（光）、磁場、応力によってこの磁性を大きく変化させることができるという付加価値をもっている。このため従来材料では考えることのできなかった応用が考えられる。このような観点から見ると、磁性体だけでなく、誘電体、その他の材料も室温以上で外場によって制御できれば、既存の材料に無い付加価値を持ちえる。

そこで本研究では、遷移金属酸化物における高温量子現象の成り立つ条件を調べることを研究目的とした。このような研究を始める上で著者はAサイト秩序型ペロブスカイト構造に着目した。Aサイト秩序型構造とは、Aサイトの2つのイオンが規則的に整列しているペロブスカイト構造のことである。このような構造に着目した理由は、無秩序型（2つのAサイトイオンが一様に固溶した構造）のMn、Co酸化物に比べて、Aサイト秩序型Mn、Co酸化物の電荷整列（価数の異なるイオンが、規則的に並ぶ現象）相転移温度や強磁性相転移温度が顕著に上昇したからである。このように相転移温度が上昇したことは量子効果がより高温で見られるようになったことを意味している。そこで、いくつかのAサイト秩序型遷移金属酸化物の輸送特性・磁気特性の測定を通して、「Aサイト秩序構造と高温量子現象の関係」、「高温量子効果の見られる条件」を調べた。

本論文は、6章から構成されており、以下に各章の内容を述べる。

まず第1章序論では、研究の背景を説明し、論文全体の概要を述べた。

第2章では、Aサイト秩序型Mn酸化物 $\text{CaMn}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ のスピンエンタロピー逆流によるN型熱起電力について述べた。800 Kまでの電気抵抗率と

1080 K までの熱起電力を測定することで、この系ではキャリアはホール(+e)であるにもかかわらず、熱起電力は負(-)になることを明らかにした。通常、熱起電力はキャリアの符号と同符号であるので、この測定結果は異常である。測定結果を解析することにより、この現象は $\text{CaMn}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ 中の Mn イオンのもつエントロピーが電荷の伝導方向と逆向きに流れることにより引き起こされることを明らかにした。また $\text{CaMn}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の電荷整列相転移温度 (T_{co}) が A サイト無秩序型の Mn 酸化物の T_{co} より高いことを示し、この現象を A サイトの秩序と関係付けて議論した。

第 3 章では、A サイト秩序型 Ru 酸化物 $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の重い電子状態について述べた。重い電子系は局在した電子と伝導電子が相互作用する強相関電子系であり、その局在電子と伝導電子は近藤結合を通して、電子の有効質量の増加した重い電子状態を形成する。この重い電子状態は一般的に f 電子系で見られる現象であり、これまで d 電子系で報告されてきた重い電子状態は、同一のイオンが局在電子と伝導電子を担っているために、それらの役割を実験的に分離して調べるのが難しかった。本章では、 $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ における重い電子状態はこれらと異なり、A サイトに規則的に配置された Cu^{2+} と B サイトの Ru^{4+} が近藤結合を作ることによって実現されることを一貫して述べた。結果・考察の節では、主に (1) 重い電子系の特徴である、大きな磁化と電子比熱係数、 T^2 に比例する電気抵抗率が $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ に見られること、(2) Ru^{4+} の Ti^{4+} による置換効果によって Cu^{2+} の磁性－非磁性転移が観測されることを述べた。(2) の実験結果から Cu^{2+} が局在電子を担うことが明らかになった。第 3 章最後でこの物質の近藤温度はおよそ 300 K であることを述べ、A サイトの秩序と関係付けて議論した。

第 4 章では、A サイト秩序型ペロブスカイト型 Co 酸化物 $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ の室温強磁性について述べた。この物質は A サイトの Sr と Y が 3:1 で規則的に整列する Co 酸化物であり、これまでに知られているペロブスカイト型 Co 酸化物中で最高の強磁性相転移温度を持つことを本研究で明らかにした。その強磁性相転移温度は焼結体で 335 K、単結晶で 370 K であり、現在盛んに研究されているペロブスカイト型 Mn 酸化物の最適組成の相転移温度にほぼ等しい。序論ではこれまで研究されてきたペロブスカイト型 Co 酸化物の強磁性について説明し、結果・考察の節では (1) 焼結体試料の磁化、電気抵抗率、(2) 不純物置換効果、(3) 単結晶の磁化の結果を示した。これまで研究されてきたペロブスカイト型 Co 酸化物の強磁性状態とこれらの結果を比較することで、 $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ の強磁性の起源は A サイトの秩序に誘起された Co^{3+} イオンの軌道秩序によることを述べた。さらに $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ の強磁性相転移温度をこれまで知られている軌道整列による強磁性体 K_2CuF_4 、 YTiO_3 の強磁性相転移温度と比較することで、 $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ の強磁性の特異性についてもふれた。“強磁性は量子力学で理解されるスピンの共同現象である” という意味で、第 4 章最後で改めて

$\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ の強磁性(量子効果)とAサイトの秩序の関係について述べた.

第5章では, 第2, 4章で述べた物質に加えて, MnO_6 , CoO_6 八面体を有するいくつかのMn, Co酸化物の800 Kまでの電気抵抗率と熱起電力を測定し, 高温極限におけるMn酸化物とCo酸化物の輸送特性について総合的に議論した. 実験方法の節では著者が作製した800 Kまで測定可能な輸送特性測定プローブの作製法とその評価について述べた. Mn系の実験結果・考察の節では, Mn酸化物においては高スピン状態におけるポーラロン伝導(電子と格子の相互作用によって, 移動度が熱活性化型で記述される現象.)がどの物質にも支配的で, 高温極限における電気抵抗率と熱起電力の値は, どのMn酸化物でもよく一致することを示した. また, これらMn酸化物に共通した輸送特性の高温極限における普遍性は, 局所的な Mn^{3+} と Mn^{4+} の入れ替わりによるということを半定量的に示した. Mn酸化物の高温極限における電気抵抗率は量子数である \hbar を用いて記述されるので, これらの普遍性は量子性のためだと考えられる. このようにMn酸化物において高温で量子現象が見られた理由は, 著者らの測定している温度領域がおおよそ1000 Kであり, クーロン相互作用やフント結合のエネルギースケール(数eV)と比べると依然低温だからであると考えられる. 一方でCo酸化物においては, Mn酸化物の場合と異なり, 高温までポーラロン伝導を示す物質でも高温極限の熱起電力は異なる値となった. これはCoイオンがさまざまなスピン状態を取りやすいことに起因していると考えられる.

最終章である第6章総括では, 第2章から第5章の結果をまとめ, Aサイト秩序型構造と高温量子現象の関係を議論し, 最後に今後の展望を述べた.